



3

Attorney Docket No. 01165.0854
Customer Number 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Jinichiro KATO et al.) Group Art Unit: Not Assigned
)
Serial No.: 10/066,712) Examiner: Not Assigned
)
Filed: February 6, 2002)
)
For: POLY(TRIMETHYLENE)
TEREPHTHALATE) AND)
PROCESS FOR PRODUCING)
THE SAME)

**Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231**

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY

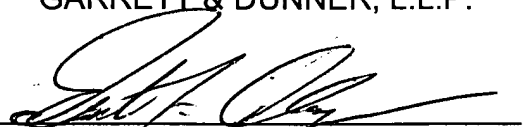
Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Nos. 2001-031288 filed February 7, 2001, and 2001-077474, filed March 19, 2001, for the above-identified U.S. patent application.

In support of applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of each of the above.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: September 27, 2002

By: 
Ernest F. Chapman
Reg. No. 25,961

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com

EFC/FPD/sem
Enclosures



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-031288

[ST.10/C]:

[JP2001-031288]

出 願 人

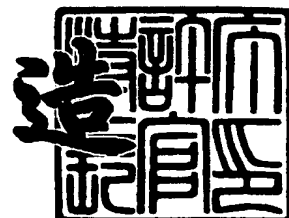
Applicant(s):

旭化成株式会社

2002年 3月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3012027

【書類名】 特許願
【整理番号】 13P98
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 63/183

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 加藤 仁一郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 松尾 輝彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033961

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸又は／及びその低級アルコールエステルと1, 3-プロパンジオールを反応させてテレフタル酸の1, 3-プロパンジオールエステル及び／又はそのオリゴマーを生成させ、その後、重縮合反応させて、繰り返し単位の80重量%以上がトリメチレンテレフタレート単位からなる、極限粘度が0.85 dl/g以上のポリトリメチレンテレフタレートを重合する方法において、該重縮合反応を式(1)を満足させながら行うことを特徴とするポリトリメチレンテレフタレートの製造方法。

【化1】

$$\frac{[-OH]}{([-OH] + [-COOH] + [-CH_2CH=CH_2])} \times 100 \geq 40 \quad \dots \text{式 (1)}$$

(式(1)において、 $[-OH]$ 、 $[-COOH]$ 、 $[-CH_2CH=CH_2]$ は、重縮合反応過程で生成するポリトリメチレンテレフタレート中の分子末端の水酸基量、カルボキシル基量、アリル基量を示す。尚、 $[]$ の単位はm当量/kgポリマーである。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリトリメチレンテレフタレートの重合方法に関する。

更に詳しくは、本発明は、重合スケールの大小に関わらず、固相重合することなく高分子量のポリトリメチレンテレフタレートを製造できる重合方法に関する。

【0002】

【従来技術】

テレフタル酸やテレフタル酸の低級アルコールエステルと1, 3-プロパンジ

オール（トリメチレングリコールともいう。以下、1,3-プロパンジオールをPDOと略記する。）の重縮合体から溶融紡糸によって得られるポリトリメチレンテレフタレート繊維（以下、ポリトリメチレンテレフタレートをPTTと略記する）は、ポリエチレンテレフタレート繊維（以下、ポリエチレンテレフタレートをPETと略記する）やナイロン6繊維等の既存の合成繊維では得られない、従来になく驚くべきほどのソフトな風合いやドレープ性、優れたストレッチ性、低温染色性、耐候性等の多くの特徴を兼ね備えている。

【0003】

本出願人は、PTTの重合、紡糸、加工、商品等の開発に関連する数多くの困難を克服し、世界で初めてPTT繊維を最近上市した（商標「ソロ」繊維）。

このようにPTTの繊維化に関する技術は工業化レベルまで高められてきたが、PTTの重合についてはまだ解決しなければいけない課題が残っている。即ち、その課題とは溶融重合で極限粘度（または重合度）が上がり難いことである。

例えば、PTTとほぼ同じ融点を有するポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略記する）と重縮合反応性を比較すると理解しやすい。PBTの場合、板状の攪拌羽根を備えた回分式重合機を用いて、チタンアルコキシド触媒の存在下、後述する比較例1で示したように260℃で重合すると重合時間と共に重合度は高くなり、実質的に払い出しが困難となる極限粘度（極限粘度は1.4 dl/g以上、重合度としては約160程度）になっても重合度は更に高くなる。

これに対して、同じ重合条件で重合してもPTTでは極限粘度が0.8 dl/g（重合度としては約100）近傍で頭打ちとなり、その後重合時間を伸ばしても重合度は逆に低下に転じる。更に、このようなPTTの重合における極限粘度（重合度）の頭打ち現象は重合スケールが大きくなればなるほど顕著となる。

【0004】

PTTを衣料や産業用の繊維として用いるためには、PTTの極限粘度は強度発現の観点から通常は少なくとも0.85 dl/gの極限粘度が必要である。

しかしながら、工業的にこのような高い極限粘度を達成することは、溶融重合のみでは極めて困難であり、以上のような問題を回避するために固相重合法が用いられてきた（例えば、特開平8-311177号公報、特許第3109053

号等)。

固相重合とは、溶融重合されたプレポリマーを一旦固化した後に、次いでこれを固相状態で重合する重合方法である。

【0005】

しかしながら、固相重合は融点以下の低温で重合を行うため高分子量化を達成するためには長い重合時間が必要となり、生産性が大きく低下する問題がある。このために、固相重合速度をできるだけ速くして重合時間を短縮し、固相重合の効率を上げるために、固相重合温度を高くする等の方法が行われるが、融点以下で行う制限条件のために効率化には限界がある。

更に、PTTは結晶化度が高い状態では脆いので、固相重合段階で固体同士のPTTが擦り合うと、表面が削られて粉末状となる。

こうして生成した粉は溶融紡糸段階で糸切れの原因となるので粉を除去する工程が必要であったり、粉を除くことによるポリマーロスによる経済性の悪化の問題があった。

また、固相重合装置内に滞留した粉は長期滞留することになるので、熱分解により着色した粉が製品ポリマーに混ざってポリマー品質を低下させる要因ともなる。

【0006】

以上のように固相重合には数々の問題があるので、溶融重合のみで高分子量PTTを工業的に製造したいという要求はあるものの、工業的にすなわち、トンオーダー以上の大スケールで溶融重合のみで極限粘度0.85dl/g以上を達成する技術は知られていなかった。

例えば、特開昭51-142097号公報やWO98/23662には、溶融重合のみでヒンダードフェノール系安定剤を添加し、極限粘度が0.85以上のPTTを得ている。しかしながら、この方法で重合スケールをトンオーダー以上にすると、極限粘度を0.85dl/g以上にすることは困難となる。

また、ヒンダードフェノールを用いると溶融紡糸前の加熱乾燥において黄色く着色しやすい問題があった。

【0007】

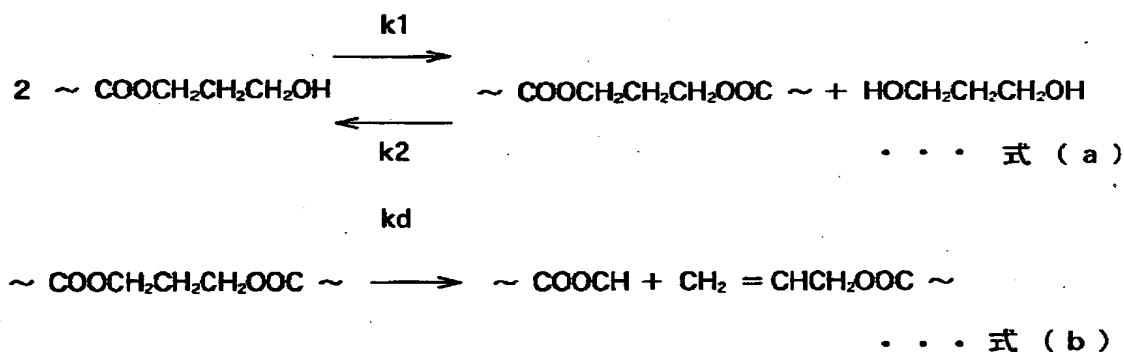
【本発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、溶融重合のみで極限粘度 0.85 dl/g 以上を達成する技術を確立するために、PTT溶融重合における極限粘度（重合度）の頭打ち現象の起こる原因を解析した結果、以下のようなことが明らかとなった。

PTTの重縮合反応を構成する素反応は、主に以下の2種の反応から構成される。

即ち、正反応は2つの末端水酸基の脱PDOによる連鎖成長反応〔式(a)〕であり、一方負反応は、エステル部分が排出されなかったPDOによって分解を受ける反応であって、〔式(a)〕の逆反応とエステル部分の熱分解反応〔式(b)〕とである。

【化2】



【0008】

まず、PDOの効率的な排出が達成されている場合を考える。この場合、式(a)の逆反応は無視することができる。

式(a)の正反応のみが支配的であれば、時間と共に極限粘度は単調に増大する。例えば、PETやPBTの重縮合反応はほぼこれに相当する。

しかしながら、PTTでは熱分解生成物のアリル末端 ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OOC} \sim$) が熱力学的に安定なために熱分解反応速度がかなり大きい（熱分解反応速度定数 k_d がかなり大きい）。

従って、重縮合反応の進行と共に比較的短い時間で式 (b) の反応の寄与が大きくなって、式 (a) の正反応より式 (b) の反応が支配的になる。

これが、先に述べた PTT 重縮合において極限粘度の頭打ち現象が起きる理由である。

【0009】

次に、PDO の効率的な排出が達成されない場合を考える。例えば、重合のスケールを極端に大きくした場合がこれに相当する。重合スケールを大きくすると、反応物の比表面積が激減するので、PDO の排出が困難になり反応系に残る PDO が PTT のエステル結合の切断を起こす〔式 (a) の逆反応〕。その結果、式 (a) の逆反応の寄与が大きくなって、極限粘度が上がらなくなる。これが、重合スケールが大きくなると極限粘度の頭打ち現象が早い段階で起こる理由である。

従って、重合スケールに関係なく PTT の到達重合度を高める手段としては、〔式 (a) の逆反応〕と〔式 (b) の反応〕の抑制、即ち、1) 熱分解反応の寄与が少ない状態で重縮合反応を進めることと、2) PDO の効率的排出が必須であることを見出した。

本発明が解決すべき課題は、重合スケールに関係なく固相重合することなく高分子量のポリトリメチレンテレフタレートを製造できる重合方法であり、具体的には、熱分解反応を抑制し、かつ PDO の効率的排出を行う重合方法の確立である。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熔融重合により高分子量のポリトリメチレンテレフタレートを得るために、熱分解反応を抑制しかつ PDO の効率的排出を行う重合方法を検討した結果、熱分解反応の寄与が少ない状態で重縮合反応を進めるためには、PDO の排出を十分に行いながら〔式 (a) の逆反応の抑制〕、分子末端の水酸基が多い状態で重縮合反応を短時間に行うことができれば〔式 (b) の抑制〕、高分子量のポリトリメチレンテレフタレートを製造できることを見出し、更に詳細に検討した結果、式 (a) の逆反応と式 (b) の抑制は、ポリマー末端の水酸基が全末端に対し特定量以上になることと同等であることを発見し、本発明に到達した

即ち、本発明は、テレフタル酸又は／及びその低級アルコールエステルと1, 3-プロパンジオールを反応させてテレフタル酸の1, 3-プロパンジオールエステル及び／又はそのオリゴマーを生成させ、その後、重縮合反応させて、繰返し単位の80重量%以上がトリメチレンテレフタレート単位からなる、極限粘度が0.85 dl/g以上のポリトリメチレンテレフタレートを重合する方法において、該重縮合反応を式(1)を満足させながら行うことを特徴とするポリトリメチレンテレフタレートの製造方法を提供するものである。

【化3】

$$\frac{[-OH]}{([-OH] + [-COOH] + [-CH_2CH=CH_2])} \times 100 \geq 40 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

(式(1)において、 $[-OH]$ 、 $[-COOH]$ 、 $[-CH_2CH=CH_2]$ は、重縮合反応過程で生成するポリトリメチレンテレフタレート中の分子末端の水酸基量、カルボキシル基量、アリル基量を示す。尚、 $[]$ の単位はm当量/kgポリマーである。)

【0011】

本発明において、PTTは繰返し単位の80重量%以上がトリメチレンテレフタレート単位からなる極限粘度が0.85 dl/g以上のPTTである。

極限粘度が0.85 dl/g未満の場合は、得られる繊維の強度が低い。極限粘度の上限については特に制限はないが、1.5 dl/gを越える場合は、熔融粘度が高すぎるために、ギアポンプでの計量がスムーズに行われなくなり、吐出不良等で紡糸性は低下する傾向があるので、好ましくは0.85~1.5 dl/g、特に好ましくは0.87~1.35 dl/gである。

【0012】

本発明のPTTの主骨格を形成する原料モノマーとしては、テレフタル酸又はその低級アルコールエステル及びPDO以外に、繰返し単位の20重量%未満で他のエステル形成性モノマーを共重合してもよい。

共重合するモノマーとしては、テレフタル酸もしくはその低級アルコールエステル、PDO以外であれば、ジオール、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸アミド、オキシカルボン酸等、特に制限はない。

エステル形成性モノマーの具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のジオール、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2-ナトリウムスルホ-4-ヒドロキシ安息香酸、5-スルホイソフタル酸テトラブチルホスホニウム塩等のジカルボン酸及びそのメタノール等の低級アルコールエステル、オキシ酢酸、オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸及びそのメタノール等の低級アルコールエステル、更には、分子量が200~100,000のポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオールであってもよい。必要に応じて2種類以上のエステル形成性モノマーを共重合させてもよい。

【0013】

また、重合過程で生成する共重合成分、例えば、PDOのダイマー〔ビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテル：以下、BPEと略記する〕が共重合されていてもよい。BPEは重合過程でPDOが二量化し、そのままPTTに共重合される。BPEはPTTの耐光性や耐熱性を低下させるが、適度に共重合されると染料吸尽率や紡糸安定性を高める効果ある。

従って、適度にBPEは共重合されることが好ましく、BPEの共重合比率としては0.01~2重量%、好ましくは、0.04~1.2重量%である。

また、本発明のPTTはトリメチレンテレフタレート単位が2量化した環状ダイマーが、ポリマー重量当たり1~3重量%含まれてもよい。

該環状ダイマーの含量が3重量%を越えると、成型時に析出して工程安定性を低下させる。1重量%未満では染色性が若干低下する。好ましくは、1.4~2

． 8重量%である。

【0014】

更に必要に応じて、本発明の重合においては各種の添加剤、例えば、酸化チタン等の艶消剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤等をポリマーに重合または混合してもよい。特に、艶消剤として用いる酸化チタンを用いる場合は、ポリマー重量当たり0.01～3重量%が好ましい。

本発明の重合方法において、末端カルボキシル基量の低下、熱安定性、溶融安定性やポリマーの白度を高めるためには、熱安定剤や着色抑制剤を用いることが特に好ましい。

【0015】

熱安定剤としては、5価又は3価のリン化合物やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

例えば、5価又は3価のリン化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、リン酸、亜リン酸等が挙げられる。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリトールーテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンゼン)イソフタル酸、トリエチルグリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオージエチレンービス[3

— (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、
オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プ
ロピオネート] が挙げられる。

添加量としては PTT に対し 0.01~0.5 重量%、好ましくは 0.02~
0.1 重量% 添加する。

また、着色抑制剤としては、酢酸コバルト、蟻酸コバルト等のコバルト化合物
や市販の蛍光増白剤が挙げられ、PTT に対し 0.0001~0.1 重量% 添加
することもできる。これらの添加剤は、重合の任意の段階で添加することができ
る。

【0016】

本発明において PTT は、テレフタル酸又は / 及びその低級アルコールエステ
ルと PDO を反応させてテレフタル酸の PDO エステル及び / 又はそのオリゴマ
ーを生成させ、その後、重縮合反応させて、繰り返し単位の 80 重量% 以上がト
リメチレンテレフタレート単位からなる、極限粘度が 0.85 dl/g 以上のポ
リトリメチレンテレフタレートを重合する方法において、該重縮合反応を式 (1)
を満足させながら製造することが必要である。

【化 4】

$$\frac{[-OH]}{([-OH] + [-COOH] + [-CH_2CH=CH_2])} \times 100$$

$$\geq 40 \quad \cdot \cdot \cdot \text{式 (1)}$$

(式 (1)において、 $[-OH]$ 、 $[-COOH]$ 、 $[-CH_2CH=CH_2]$ は
、重縮合反応過程で生成するポリトリメチレンテレフタレート中の分子末端の水
酸基量、カルボキシル基量、アリル基量を示す。尚、 $[]$ の単位は、m 当量 /
kg ポリマーである。)

【0017】

本発明において、テレフタル酸又は / 及びその低級アルコールエステルと PD
O を反応させてテレフタル酸の PDO エステル及び / 又はそのオリゴマーを生成
させ方法としては、公知の方法を用いることができる。

この反応は、テレフタル酸を用いる場合にはエステル化反応、テレフタル酸の低級アルコールエステルを用いる場合はエステル交換反応と呼ばれる。

ここで、テレフタル酸の低級アルコールエステルとは、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸モノメチル等を指す。

本発明で用いるテレフタル酸、テレフタル酸の低級アルコールエステル、PDOは、市販のものや或いはPTTやPTT製品から回収されたものでもよく、好ましくは純度95重量%以上、更に好ましくは98重量%以上である。

【0018】

重合原料であるテレフタル酸やテレフタル酸の低級アルコールエステルに対するPDOの仕込み比率はモル比で0.8～3であることが好ましい。

仕込み比率が0.8未満では、エステル交換反応やエステル化反応が進行し難く、また、仕込み比率が3より大きくなると融点が低くなる他、得られたポリマーの白度が低下する傾向がある。好ましくは、1.4～2.5であり、更に好ましくは、1.5～2.3である。

触媒は反応を円滑に進行させるために用いることが好ましく、例えば、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、非晶性酸化チタン沈殿物、非晶性酸化チタン／シリカ共沈殿物、非晶性ジルコニア沈殿物等の金属酸化物、酢酸カルシウム、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸アンチモン等の金属カルボン酸塩等を全カルボン酸成分モノマーに対して0.01～0.2重量%、好ましくは0.05～0.12重量%用いることが、反応速度、ポリマーの白度、熱安定性を兼ね備えることから好ましい。

反応温度としては200～250℃程度で、副生する水やメタノール等のアルコールを留去しながら反応を行うことができる。

反応時間は通常2～10時間、好ましくは2～4時間である。

【0019】

こうして得られた反応物は、テレフタル酸のPDOエステル又は／及びそのオリゴマーである。

以上のエステル化反応、エステル交換反応は、必要に応じて2つ以上の反応釜に分けて順次連続的に行ってもよい。

P T T は、こうして得られたテレフタル酸の P D O エステル又は／及びそのオリゴマーを重縮合することにより製造することができる。

重縮合反応では、必要に応じて更に重縮合触媒、例えばチタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、非晶性酸化チタン沈殿物、非晶性酸化チタン／シリカ共沈殿物、非晶性ジルコニア沈殿物等の金属酸化物を全カルボン酸成分モノマーに対して 0.01～0.2 重量%、好ましくは、0.03～0.015 重量%添加する。

この重縮合触媒は、エステル化反応やエステル交換反応で用いた触媒をそのまま使用することもできるし、新たに追加してもよい。

これらの触媒の内、チタン系の触媒はエステル化反応、エステル交換反応、重縮合反応のいずれにも有効な触媒であるので、エステル交換反応やエステル化反応段階で添加しておく、重縮合反応前に新たに添加することなく、或いは添加するにしても少量で重縮合反応を行うことができる点で最も好ましい触媒である。

【 0 0 2 0 】

重縮合反応においては、本発明ではこの重縮合反応を式 (1) を満足させながら行うことが必要である。

【 化 5 】

$$\frac{[-OH]}{([-OH] + [-COOH] + [-CH_2CH=CH_2])} \times 100 \geq 40 \quad \dots \text{式 (1)}$$

(式 (1) において、 $[-OH]$ 、 $[-COOH]$ 、 $[-CH_2CH=CH_2]$ は、重縮合反応過程で生成するポリトリメチレンテレフタレート中の分子末端の水酸基量、カルボキシル基量、アリル基量を示す。尚、 $[]$ の単位は、m 当量 / kg ポリマーである。)

P T T の分子末端は、水酸基、カルボキシル基、アリル基の 3 種が主となる。

式 (1) の不等式の左項は、生成中或いは生成する P T T 中の全分子末端基量中の水酸基の割合を示し、本発明ではその左項が 40 % 以上であることが必要であ

る。

この水酸基の割合値が40%未満になる場合はPDOの排出が遅くかつ熱分解の寄与が大きい場合であり、極限粘度が0.85 dl/gに到達することができない。例えば、PDOの排出が遅くなると熱分解の寄与が大きくなって $[-COOH]$ や $[-CH_2CH=CH_2]$ が大きくなって式(1)を満足しない。又、高温で重合したり、触媒量が不適切であるとPDOの排出が速くても、熱分解反応が主になって、式(1)を満足しない。

また、カルボキシル基とアリル基は、熱分解の程度の尺度ともなるので、式(1)の左項の大きさは、到達重合度や重合速度のみならず、得られたポリマーの色相、溶融安定性にも影響を及ぼす。以上の観点から、式(1)の左項は50%以上が好ましく、更に好ましくは55%以上、最も好ましくは60%以上である。

【0021】

式(1)を満足させながら、重縮合反応を行なわせる具体的な方法としては、PDOの排出を高い効率で行い、PTTの激しい熱分解が起こる前に重縮合反応を完結させることで必要である。

このような重合方法としては、1) 熱分解が起こり難いようにできるだけ低温で重縮合すること、2) できるだけ重縮合物を薄膜の状態にしてPDOの排出効率を高めることが必要である。低温重合かつ重合物の薄膜が絶えず更新され、新たな表面からPDOが効率的に排出されると言う2つの条件を満足することが重要となる。

1) に適した温度としては、235～270℃、好ましくは245～265℃で行うことが好ましい。ただし重縮合反応は発熱反応であるので、重合スケールが増大するとより低く設定することが必要である。

従って、重縮合温度はポリマー組成、触媒、添加剤等の原料が全て同じであっても一義的に決まるものではなく、重合スケールに合わせた設定が必要となる。

また、2) を満足させる薄膜とは、20mm以下、好ましくは、10mm以下、最も好ましくは、1mm以下の薄膜が重合過程中に形成される重合方法が好ましい、かつこれらの薄膜は絶えず形成されたり、更新されることが必要である。

【0022】

このような薄膜を形成させる方法としては、エステル化反応やエステル交換反応で得たテレフタル酸のPDOエステル又は／及びそのオリゴマーを1) 細い棒や格子に上からそれらに伝わせながら落として薄膜を形成させる方法；2) フィルム状にしてスロープを滑り落とす方法；3) 重合釜からヘリカル羽根、かご状羽根等を用いて連続的に掻き上げ、掻き上げ時や滴り落ちる時に薄膜状にする方法等が挙げられる。

また、PDOや更にはエステル化反応やエステル交換反応で生成した反応系内に残存する水やアルコールを効率的に排出させるためには、減圧中で重縮合することが好ましく、適用する真空度としては、0.0001～2 torr、好ましくは0.01～0.7 torrである。

【0023】

以上のような重縮合方法を行いながら、反応物を重合途中でサンプリングし、式(1)が満足できる最適条件を見出しながら重縮合反応を行うことが必要である。

この方法を用いれば、重合スケールの大小に関わらず得られたPTTの極限粘度は0.85 dl/g以上を達成することが可能となる。

こうして得られたPTTは公知の方法を用いてチップ化を行い、繊維、フィルム、成型品の原料として用いることができる。

【0024】

【発明の実施形態】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、言うまでもなく本発明は実施例などにより何ら限定されるものでない。尚、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

(1) 極限粘度

この極限粘度 $[\eta]$ は、オストワルド粘度管を用い、35℃、o-クロロフェノールを用いて比粘度 η_{sp} と濃度 C (g/100ml)の比 η_{sp}/C を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C)$$

C→O

(2) 末端カルボキシル基量($[-COOH]$)

ポリマー1gにベンジルアルコール25mlを加え、窒素雰囲気下で200℃で15分加熱した。その後、フェノールフタレイン指示薬を3滴、クロロホルム25mlを添加した後、0.02Nの水酸化カリウムのベンジルアルコール溶液で滴定し、末端カルボキシル基量を求めた。

【0025】

(3) 末端水酸基($[-OH]$)と末端アリル基量($[-CH_2CH=CH_2]$)のピーク面積

PTTを $CDCl_3/(CF_3)_2CHOH$ の混合溶剤(容積比1:1)に溶解させ、 ^1H-NMR (Bruker社製 FT-NMR DPX-400)を用いて測定した。また、ケミカルシフトの基準はテトラメチルシランを用いた。

尚、以下の実施例、比較例において、 $[-OH]$ は水酸基に隣接する $-CH_2-$ とベンゼン環ピークとの比率から求め(ケミカルシフトが3.9ppm付近の三重線) $[-CH_2CH=CH_2]$ はケミカルシフトが5.3~5.4ppmの二重線であるビニル基水素とベンゼン環ピークの比率から求めた。

【0026】

(比較例1)

テレフタル酸ジメチル1300g(6.7mol)、PDO1121g(14.7mol)、チタンブトキシド0.78gを、図1に示す板状の羽根3を備えた3Lのオートクレーブ2に仕込み、220℃でメタノールを留去しながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応率は、95%であった。

エステル交換反応終了後、次いで、チタントトラブトキシド0.52g、トリメチルホスフェート0.13gを添加し、30分攪拌後、PDOを留去しながら、0.1~0.5torrの真空度で260℃で重縮合反応を行った。

重縮合の様子を見るために、ビデオを用いて釜内の攪拌の様子を観察したところ、反応物は薄膜を作ることなく、ただ一体化して回っているだけであった(その様子を図1に示す)。

重縮合反応は時間と共に攪拌トルクが上昇し、重合度の上昇が見られた。

しかしながら、重縮合反応開始から4時間位で攪拌トルクの上昇が頭打ちとなり、その後わずかな減少に転じた。頭打ちの段階でサンプリングしたPTTの極限粘度は0.8であった。

【0027】

このPTT重合においては、式(2)を満足していなかった。例えば、重縮合終了時点での式(1)の左項は32%であった。

また1000L重合機を用い、仕込み比率を333倍にして重合を行ったところ、やはり同様の現象が見られ、頭打ちの段階でサンプリングしたPTTの極限粘度は0.71dl/gであった。

このPTTの重縮合反応においては、式(2)を満足していなかった。例えば、重縮合終了時点での式(1)の左項は30%であった。

PDOの代わりに1,4-ブタンジオールを同じモル数用い、PBTの重合を行った。PTTとPBTの融点差は小さいので他の条件はPTT重合と全く同一条件で重合を行った。

PTTの重合では重合時間が4時間経っても攪拌トルクの頭打ちはなく、重合速度の低下も見られなかった。重合時間が4時間での極限粘度は1.4dl/gであった。この実験を1000Lスケールに拡大しても頭打ち現象は見られなかった。

PDOの代わりに、エチレングリコールを同じモル数用い、PETの重合を行った。PTTよりもPETは融点が30℃程度高いので重縮合温度を290℃にした以外の条件はPTTの重合と全く同一条件で重合を行った。

重合時間が4時間経っても攪拌トルクの頭打ちはなく、重合速度の低下も見られなかった。重合時間が4時間での極限粘度は1.0であった。この実験を1000Lスケールに拡大しても頭打ち現象は見られなかった。

このように、PTTは重合が上がり難く、その傾向は重合スケールが大きくなるほど激しくなることが分かる。

【0028】

(実施例1)

図2に示すヘリカルタイプの攪拌羽根3を備えた以外は、比較例1と同じ釜2を用い、比較例1と同じ仕込量で重合を繰り返した。

重縮合開始から1、2、3、4時間経過後の式(1)の左項を測定したところ、85、75、64、51%であり、重縮合中は式(2)を満たしていた。

攪拌の様子を実施例1と同様に観察したところ、ヘルカル攪拌翼3に持ち上げられた反応物は下へ落ちるときに薄膜を形成し、その厚みは1mm以下となっていた(その様子は図2に示す)。

また、釜2中央部は大きくくぼみ、表面積が大きく増大していた。

重縮合反応4時間経過したときの極限粘度は、1.0dl/gであった。環状ダイマー量は2.54重量%であった。

また、相似形で重合釜2、攪拌羽根3を4000Lまで拡大し、仕込み比率を1333倍にして重合を行ったところ、重縮合反応を4時間行った時のPTTの極限粘度は0.95dl/gであった。

このPTTの重縮合は式(2)を満たしており、例えば重縮合終了段階の式(1)の左項は47%であった。環状ダイマー量は2.67重量%であった。

【0029】

(実施例2)

図3に示す格子6に、上から連続的にテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)を251℃でこの格子6に沿うように落とし、下の液ため9に落とした(その様子を図3に示す)。

この時の上から下の液ため9に落ちる滞留時間は3時間とした。

格子6を落ちる時の液膜の様子をビデオで撮影して液膜を測定したところ、1mm以下であった。

重縮合反応は式(1)を満足しながら行った。例えば、格子6の中央と液ため9をサンプリングし、式(1)の左項を求めたところ、各々74、58%であった。環状ダイマー量は、2.34重量%であった。

液ため9のPTTの極限粘度は1.2dl/gであった。環状ダイマー量は2.42重量%であった。

【0030】

(実施例3)

テレフタル酸 1112 g (6.7 モル)、PDO 1121 g (14.7 モル)、チタンブトキシド 0.78 g を図 2 に示すヘリカルタイプの攪拌羽根 3 を備えた 3 L のオートクレーブ 2 に仕込み、250℃で水を留去しながらエステル交換反応を行った。エステル化反応率は、97%以上であった。

エステル化反応終了後、次いで、チタンテトラブトキシド 0.52 g を添加し、30分攪拌後、PDO を留去しながら、0.1~0.5 torr の真空度で 260℃で重縮合反応を行った。

この PTT の重縮合反応は、式 (2) を満たせながら行った。例えば、重縮合開始から 1、2、3、4 時間経過後の式 (1) の左項を測定したところ、83、74、61、52% であり、式 (2) を満たしていた。

【0031】

攪拌の様子を実施例 1 と同様に観察したところ、持ち上げられた反応物は落ちるときに薄膜を形成し、その厚みは 1 mm 以下となっていた。

また、釜 2 中央部の反応物の液面は大きくくぼみ、表面積が大きく増大していた。

重縮合反応 4 時間経過したときの極限粘度は、0.98 dl/g であった。環状ダイマー量は 2.32 重量% であった。

また、相似形で重合釜、攪拌羽根を 4000 L まで拡大し、仕込み比率を 133 3 3 倍にして重合を行ったところ、重縮合反応を 4 時間行った時の PTT の極限粘度は 0.94 dl/g であった。

この PTT の重縮合反応は、式 (2) を満たせながら行った。例えば、重縮合反応終了時点での式 (1) の左項は 46% であった。環状ダイマー量は 2.26 重量% であった。

【0032】

(比較例 2)

比較例 1 で得た極限粘度が 0.8 dl/g の PTT を 215℃、窒素気流下固相重合を 10 時間行い、極限粘度 1.25 dl/g まで重合度を高めた。重合時間は長く、しかもポリマー同士がこすれて、ポリマー粉が大量に発生した。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明を利用することにより、重合スケールがトンレベルであっても、固相重合することなく、繊維、布帛、フィルム、成形体に要求される強度、タフネスを満足できる高分子量のポリトリメチレンテレフタレートを効率よく製造することができる。

本発明の P T T の製造方法は、バッチ重合、連続重合のいずれにも適用可能である。

また、本発明で得られる P T T は高分子量であって、溶融安定性、紡糸安定性、白度に優れたもので、繊維、布帛、フィルム、成形体等の製造に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

比較例 1、2 の P T T の製造に用いる重合装置及び反応の様子の一例を示す模式図である。

【図 2】

実施例 1、3 の P T T の製造に用いる重合装置及び反応の様子その他の例を示す模式図である。

【図 3】

実施例 2 の P T T の製造に用いる重合装置及び反応の様子その他の例を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 攪拌時の反応物の液面
- 2 釜
- 3 攪拌羽根
- 4 温度検出端
- 5 したたり落ちる反応物
- 6 格子
- 7 筒型反応器

8 ポリマー液

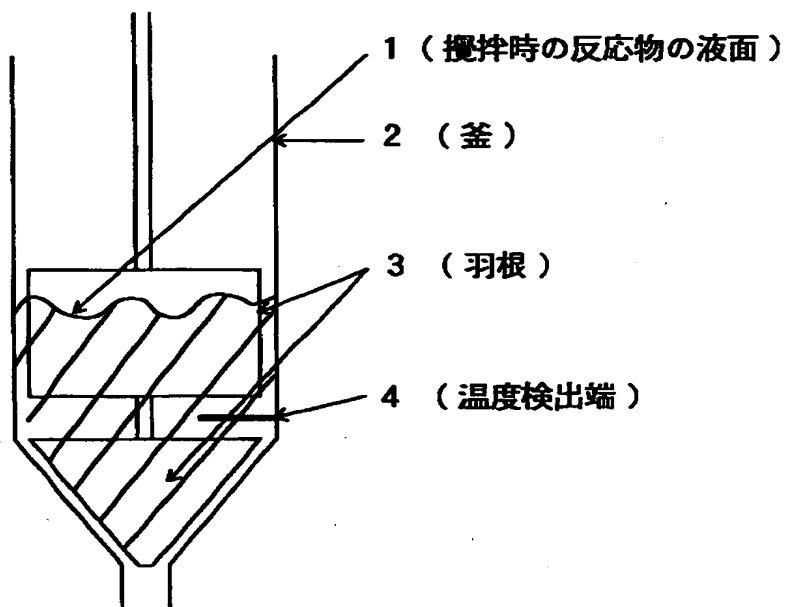
9 液だめ

【書類名】

図面

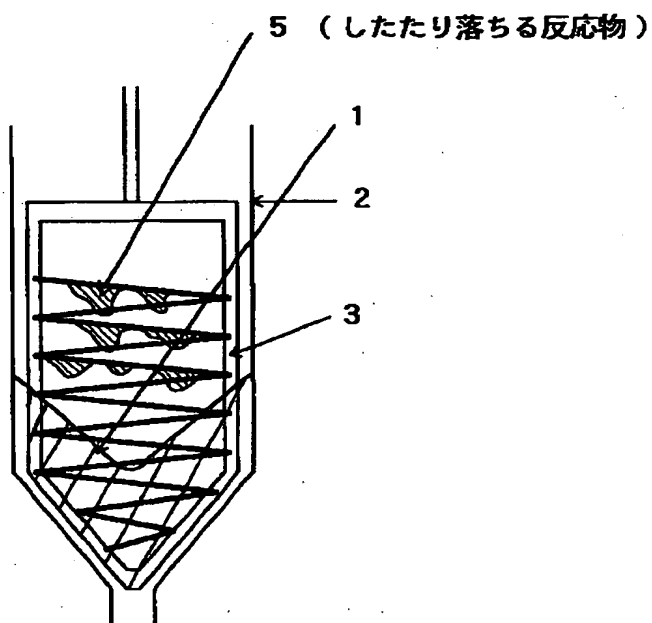
【図 1】

図 1



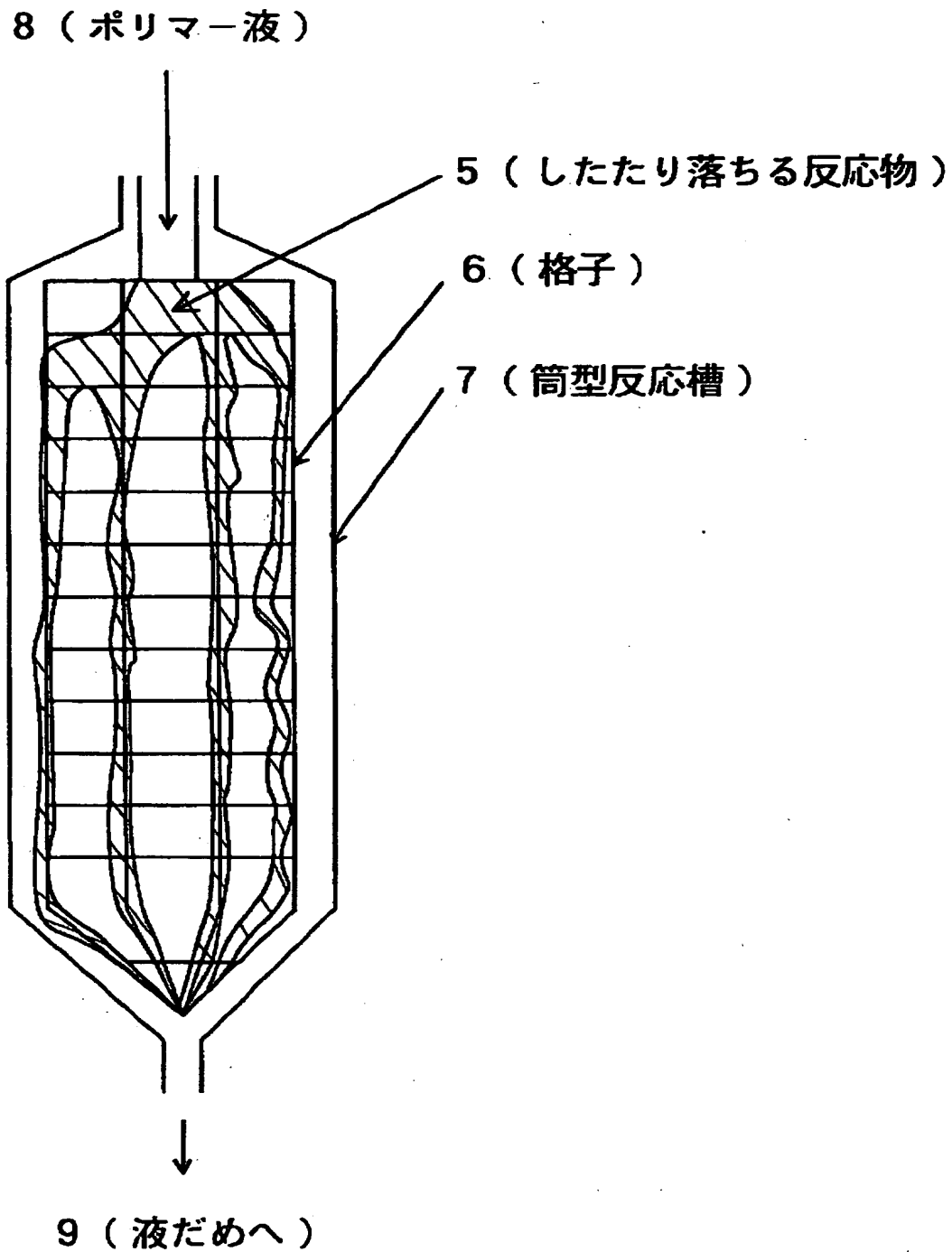
【図 2】

図 2



【図3】

図3



【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 テレフタル酸又は／及びその低級アルコールエステルと1, 3-プロパンジオールを反応させてテレフタル酸の1, 3-プロパンジオールエステル等を生成させ、重縮合反応させて、極限粘度が0. 85 dl/g以上のポリトリメチレンテレフタレートを重ねする方法において、該重縮合反応を式(1)を満足させながら行うPTTの製造方法。

【化1】

$$\frac{[-OH]}{([-OH] + [-COOH] + [-CH_2CH=CH_2])} \times 100 \geq 40 \quad \dots \text{式 (1)}$$

(式(1)において、 $[-OH]$ 、 $[-COOH]$ 、 $[-CH_2CH=CH_2]$ は、PTT中の分子末端の水酸基量、カルボキシル基量、アリル基量を示す。)

【効果】 重合スケールの大小に関わらず固相重合することなく、繊維等に要する強度、タフネスを持つ高分子量PTTを効率よく製造できる。

本発明で得られるPTTは、高分子量で、溶融安定性、紡糸安定性、白度に優れ、繊維、布帛、フィルム、成形体等の製造に有用である。

特2001-031288

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-031288
受付番号	50100172523
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 2月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 7日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 31288

【補正をする者】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一 元

【代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 加藤 仁一郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 松尾 輝彦

【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-031288
受付番号	50100174165
書類名	手続補正書
担当官	鎌田 柁規 8045
作成日	平成13年 2月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 8日
【補正をする者】	
【識別番号】	000000033
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
【氏名又は名称】	旭化成株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100095902
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所
【氏名又は名称】	伊藤 穰

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社